

豫西中元古界龙家园组浅海氧化还原环境重建

石泽远, 张国成, 孙风波, 李倩倩, 杨雯童, 郑德顺

河南理工大学资源环境学院, 河南省焦作市 454000

摘要 【目的】中元古代(约 1.8~1.0 Ga)浅海和大气氧含量水平一直存在争议。【方法】通过对华北克拉通南缘龙家园组(底部年龄为 1.59 Ga)碳酸盐岩 Ce 异常、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 Y/Ho 指标的分析, 研究了该地区当时浅海的氧化还原状态。【结果】研究区在 1.54 Ga 前后存在明显的 Ce 负异常(0.53~0.94)和 $\delta^{13}\text{C}$ 的正偏, 且伴随着 Y/Ho(平均值 64)的显著增加, 并在后来恢复到中元古代原有的水平。【结论】可能存在了一次短暂的氧化事件, 此次氧化事件与华北北缘蓟县系同期地层相吻合, 代表了该时期浅海氧含量的波动可能在华北板块普遍存在。该研究能为中元古代脉冲增氧事件提供直接证据, 有助于进一步确定该时期浅海的氧化还原状态以及氧气对真核生物演化的影响。

关键词 中元古代; 龙家园组; 碳酸盐岩; Ce 异常; 脉冲式增氧

第一作者简介 石泽远, 男, 1997 年出生, 硕士研究生, 沉积盆地分析, E-mail: 450683288@qq.com

通信作者 孙风波, 男, 讲师, E-mail: sunfb@hpu.edu.cn

中图分类号 P534.3 P595 **文献标志码** A

0 引言

氧气对真核生物的起源和早期演化至关重要, 在元古宙期间, 地球发生过两次氧化事件, 即元古宙初期的大氧化事件(GOE)和新元古代晚期的氧化事件(NOE)^[1]。然而, 在这两个事件之间的一段漫长时期, 大气和浅海中的氧化还原状态仍然存在争议, Holland *et al.*^[2]和 Canfield *et al.*^[3]最早认为 1.85 Ga 后 BIF 的消失与深海氧化还原条件转换有关, 即从富铁缺氧环境转换为硫化缺氧的环境。Poulton *et al.*^[4]通过对沉积物中的铁组分、硫同位素分析, 发现古元古代晚期就已经出现表层海水氧化, 深部海水富铁缺氧^[5]。近年来, 部分学者对华北克拉通蓟县系地层(~1.60 Ga)的研究发现: 该时期浅海环境处于低氧背景下的脉冲式波动状态^[6-14]。但是由于时空的异质性, 人们对这一时期全球范围内氧化还原状态的理解仍然很局限, 并且这个时期对于氧化水平的争论限制了人们对真核生物演化的认识, 因此对中元古代古海洋的氧化还原环境的研究很有必要。

华北克拉通中元古界地层发育和保存良好, 在恢复古海洋氧化还原研究中备受关注。近年来, 大量有关华北克拉通前寒武纪古海洋氧化还原性质的研究成果被发表^[6-23]。然而, 大部分研究都集中在华北克拉通北缘, 但是对南缘同时期不同地层的氧化还原状态的恢复同样重要。华北克拉通南缘地区的中元古界官道口群(ca. 1.70~1.40 Ga)为一套发育完整的浅海

相碎屑—碳酸盐岩建造, 主要分布于豫西卢氏—栾川地层小区和陕西洛南地区。本次研究选择该地区官道口群龙家园组的碳酸盐岩地层 (~1.59 Ga) 为研究对象^[24], 对其开展了岩石学、元素地球化学和碳氧同位素地球化学分析, 以探讨其沉积时期华北克拉通浅海的氧化还原状态。

1 区域地质背景

1.1 地质概况

华北克拉通南缘广泛分布太古代—古元古代结晶基底和保存较为良好的中—新元古代盖层, 在熊耳群岩浆活动 (1.80~1.78 Ga) 之后, 豫西地区沉积了一套中—新元古代碎屑岩—碳酸盐岩地层, 该地区主要划分为三个地层小区: 嵩箕地层小区、滎池—确山地层小区和卢氏—栾川地层小区^[25-27]。研究区地层归属卢氏—栾川地层小区, 该地层小区包括中元古界官道口群、新元古界栾川群和陶湾群等沉积地层^[28]。其中官道口群主要分布于豫西地区的卢氏、灵宝一带, 向西延入陕西洛南地区, 向东延入方城拐河一带, 整体为一套潮坪—浅海相的碳酸盐岩沉积, 与下伏熊耳群、上覆栾川群呈平行不整合接触。官道口群自下而上分为高山河组、龙家园组、巡检司组、杜关组和冯家湾组。其中, 高山河组主要为一套碎屑岩组合, 夹少量碳酸盐岩, 主要岩性为石英砂岩、页板岩, 局部含少量砾岩; 龙家园组岩性主要为白云岩、叠层石白云岩, 含大量燧石条带; 巡检司组以燧石条带、燧石团块白云岩为主要特征, 发育大量叠层石; 杜关组主要以细晶白云岩、中晶白云岩为主, 底部发育灰绿色砂质页岩, 叠层石种类丰富; 冯家湾组主要为泥质白云岩夹白云质板岩, 部分层位发育叠层石^[29]。

1.2 地层特征

研究剖面龙家园组位于河南省灵宝市苏村乡福地村南部, 经纬度坐标为 34°19'02" N, 110°57'32" E (图 1)^[30], 该剖面由于道路修建使得出露完整, 主要是一套以白云岩为主的碳酸盐岩沉积, 其中夹有大量的条带、条纹及团块燧石, 含丰富的叠层石^[29]。底部以紫红色石英砂岩为标志, 与下伏高山河组不整合接触, 顶部以燧石条带白云岩和厚层白云岩互层为标志, 与上覆巡检司组整合接触^[29,31-32], 厚度为 611 m。根据岩性变化可大致分为三段 (图 1b): 一段以灰色—浅灰色泥、粉晶白云岩为主, 夹有大量不同形态燧石条带和少量纹层状、波状叠层石白云岩 (图 2a~d); 二段以灰色—肉红色粉晶、细晶白云岩为主, 发育大量柱状、锥状、波状以及水平纹层状叠层石, 夹有少量不同形态硅质岩 (图 2e~h); 三段以浅灰色—肉红色细晶白云岩, 含砾白云岩为主, 部分发育球状、波状和柱状叠层石 (图 2i~j)。通过不同形态的叠层石及其组合特征, 其沉积环境可划分为潮间带—潮下带—潮间带的波动

环境^[33]。龙家园组底部和下部的凝灰岩同位素年代学研究表明，该组的底部沉积时限为~1.59 Ga，中部沉积时限为~1.54 Ga，是中元古代蓟县纪最早期沉积岩系^[24]。

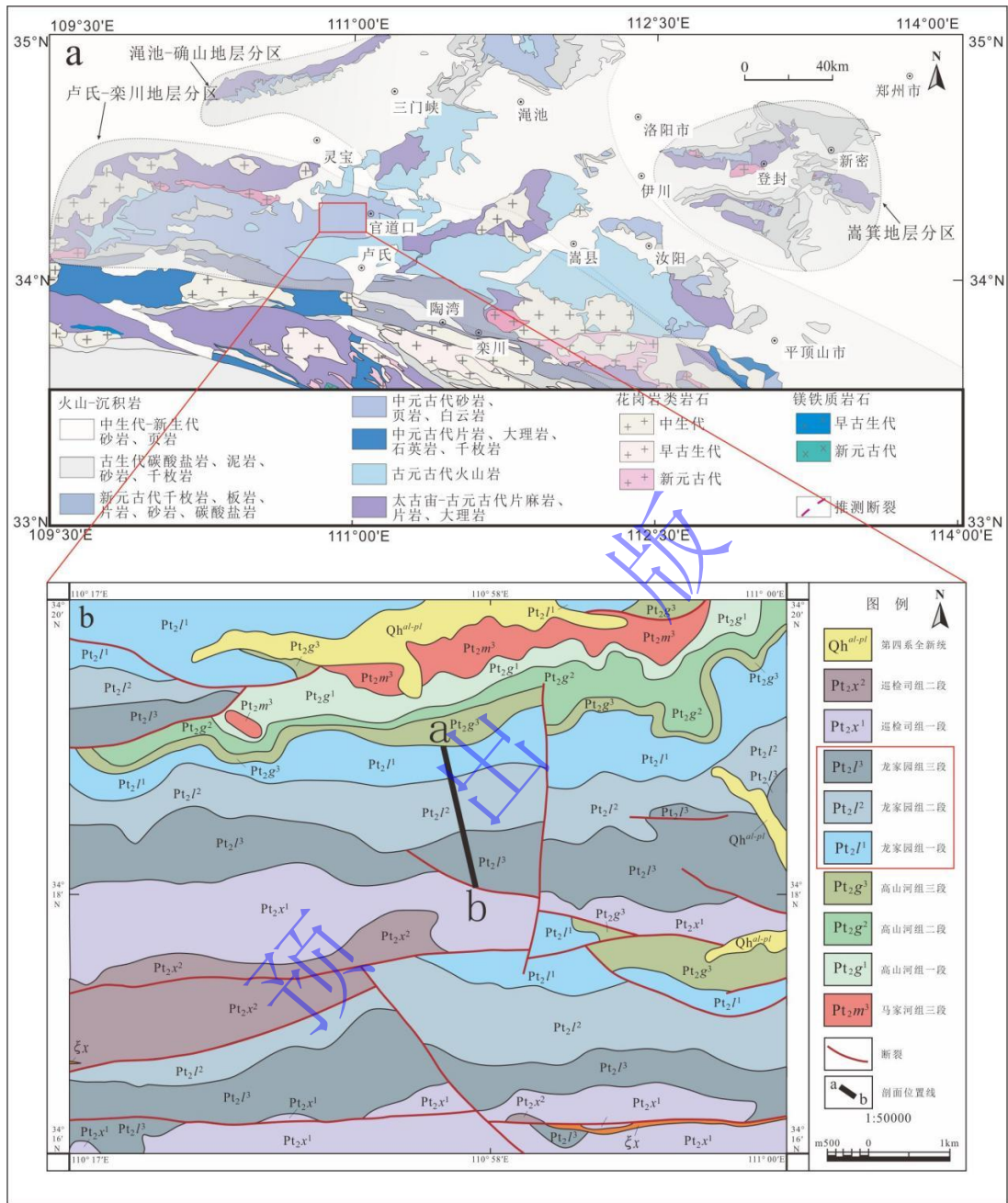


图 1 研究区区域地质图

(a) 华北克拉通南缘前寒武纪地质简图 (据文献[30]修改)；(b) 龙家园组剖面地质图

Fig.1 Geological map of the study area

(a) southern margin of Precambrian North China Craton (modified from reference [30]); (b) section of Longjiayuan Formation

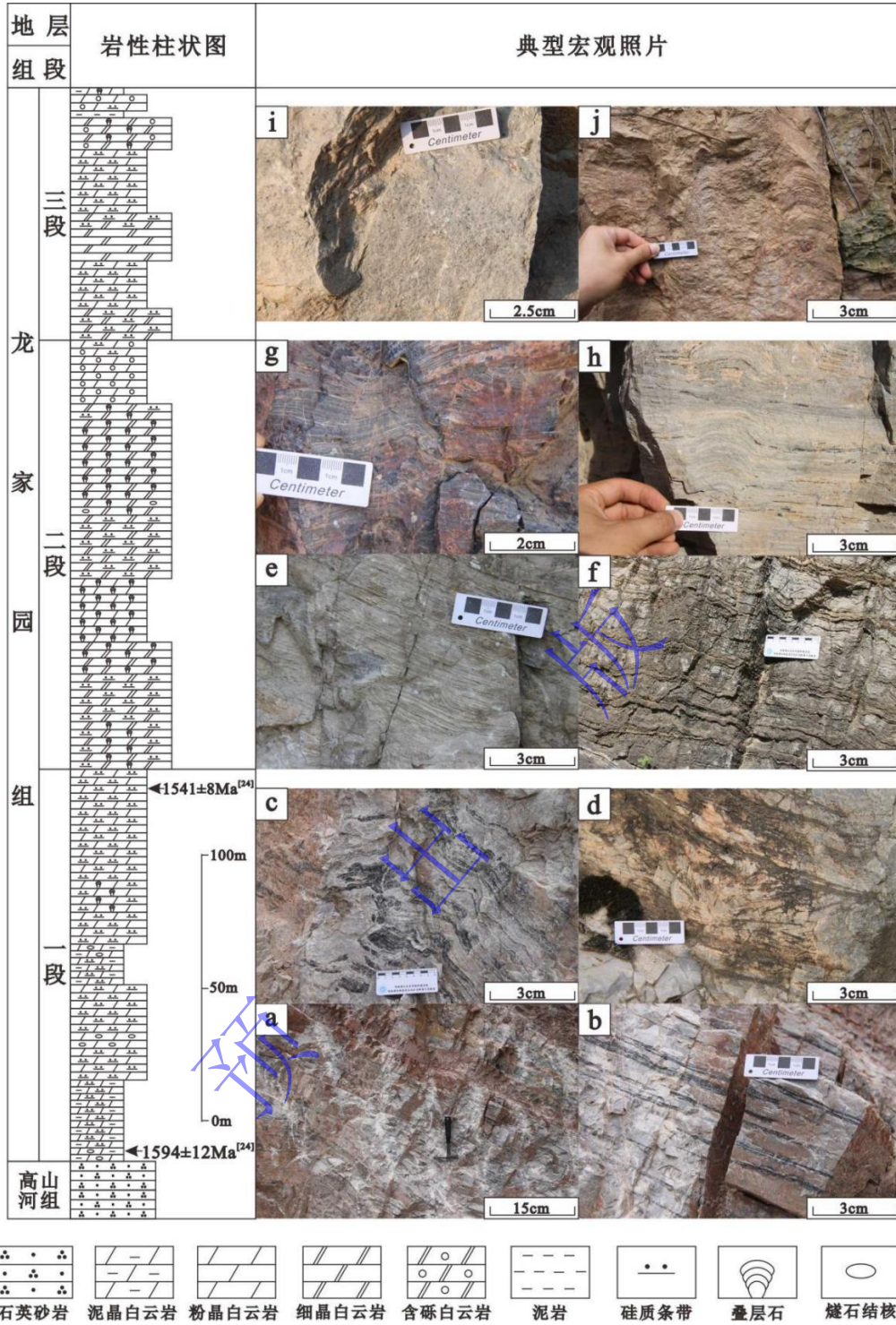


图2 龙家园组白云岩宏观特征

(a~d) 为泥晶白云岩，纹层状、变形层状和菊花状硅质条带；(e~h) 为发育的叠层石白云岩，分别为水平纹层状、波状、锥状和柱状叠层石；(i, j) 为含砾白云岩，发育少量柱状叠层石

Fig.2 Macroscopic characteristics of stromatolites in Longjiayuan Formation

(a-d) mud crystalline dolomite, with layered, deformed, and chrysanthemum-shaped siliceous bands; (e-h) layered dolomite comprising horizontally layered, wavy, conical and columnar layered rock; (i, j) conglomerate dolomite containing a small amount of columnar stromatolites

2 仪器和方法

研究样品采自灵宝市苏村乡福地村剖面，共采集样品 104 份，制作探针薄片 96 张，其中 40 份样品用于全岩主量元素和稀土元素分析。主量元素由武汉上谱分析科技有限责任公司完成，运用 X 射线荧光光谱法（XRF）测试，分析仪器为日本理学（Rigaku）生产的 ZSX Primus II，XRF 分析精度优于 2%。样品处理工作主要包括样品的烧失、称样以及在 XRF 玻璃熔片振荡电热熔融炉中将样品熔成玻璃片待测。微量元素测试由武汉上谱分析科技有限责任公司完成，使用 ICP-MS 分析的样品处理，分析仪器为 Agilent 7700e ICP-MS。稀土元素分析精度优于 5%，微量元素分析精度优于 10%。分析结果采用澳大利亚后太古宙页岩标准化 REY（稀土元素含量加钇元素含量：Rare Earth Element and Yttrium）结果^[34]。26 份样品的碳氧同位素分析由澳实分析测试有限公司完成，使用无机磷酸法消解析出 CO₂，实验仪器为 Thermo-Finnigan GasBench 系统连动 MAT DeltaPlus 同位素质谱仪（CF-IRMS），其分辨精度为： $\delta^{13}\text{C}<0.01\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}<0.05\text{‰}$ ，结果采用 V-PDB 标准化。

3 结果

3.1 岩石学特征

龙家园组碳酸盐岩主要包括泥晶白云岩、粉晶白云岩和细晶白云岩。泥晶白云岩晶粒大多小于 0.005 mm（图 3a），半自形粒状结构，发育大量燧石条带，层状产出（图 3b），多见薄纹层及平行层理，保存有大量原始沉积构造，主要分布在龙一段中下部。粉晶白云岩晶粒介于 0.005~0.05 mm（图 3c），多呈半自形粒状结构，发育叠层石（图 3d），主要分布在龙一段中上部和龙二段整段。细晶白云岩晶粒介于 0.1~0.25 mm（图 3e, f），部分有重结晶现象，主要分布在龙二段中上部和龙三段。研究区样品整体较为纯净，显示出较少的陆源碎屑和有机质。

3.2 元素地球化学特征

选取样品的稀土元素数据如表 1 所示，部分主量元素数据如表 2 所示。文中研究的 40 份样品的稀土元素总量较低，其 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ （稀土元素总含量加钇元素：Rare Earth Element and Yttrium）值介于 0.86~6.87 $\mu\text{g/g}$ （平均值为 2.57 $\mu\text{g/g}$ ， $n=37$ ），类似于纯净微生物碳酸盐岩的稀土含量^[35]，其中轻稀土含量（LREE）介于 0.60~5.15 $\mu\text{g/g}$ （平均值为 1.77 $\mu\text{g/g}$ ， $n=37$ ），重稀土含量（HREE）介于 0.26~1.73 $\mu\text{g/g}$ （平均值为 0.80 $\mu\text{g/g}$ ， $n=37$ ），轻重稀土比值 LREE'/HREE 介于 0.72~4.35 $\mu\text{g/g}$ （平均值为 2.36 $\mu\text{g/g}$ ， $n=37$ ），且只有三个样品值小于 1。样品 Th 浓度含量为 0.008~0.431 $\mu\text{g/g}$ （平均值为 0.071 $\mu\text{g/g}$ ， $n=37$ ），明显低于受陆源碎屑

物质影响的碳酸盐岩 ($\text{Th} < 0.5 \mu\text{g/g}$) [16,20,23]。但也有三个样品 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ 相对较高, 其对应的 Th 元素值都大于 $0.5 \mu\text{g/g}$, 且最高达到 $2.0 \mu\text{g/g}$, 即说明该样品可能受到过陆源碎屑的污染, 所以直接将该样品筛选掉不做讨论。此外, 样品 Ce/Ce^* 、 $\text{Pr}_{(\text{N})}/\text{Yb}_{(\text{N})}$ 、 Y/Ho 、 ΣREE 与 Th 浓度没有明显相关性 (图 4), Ce/Ce^* 与 Eu/Eu^* 与 $\text{Dy}_{(\text{N})}/\text{Sm}_{(\text{N})}$ 之间也无明显相关性 (图 5e, f)。

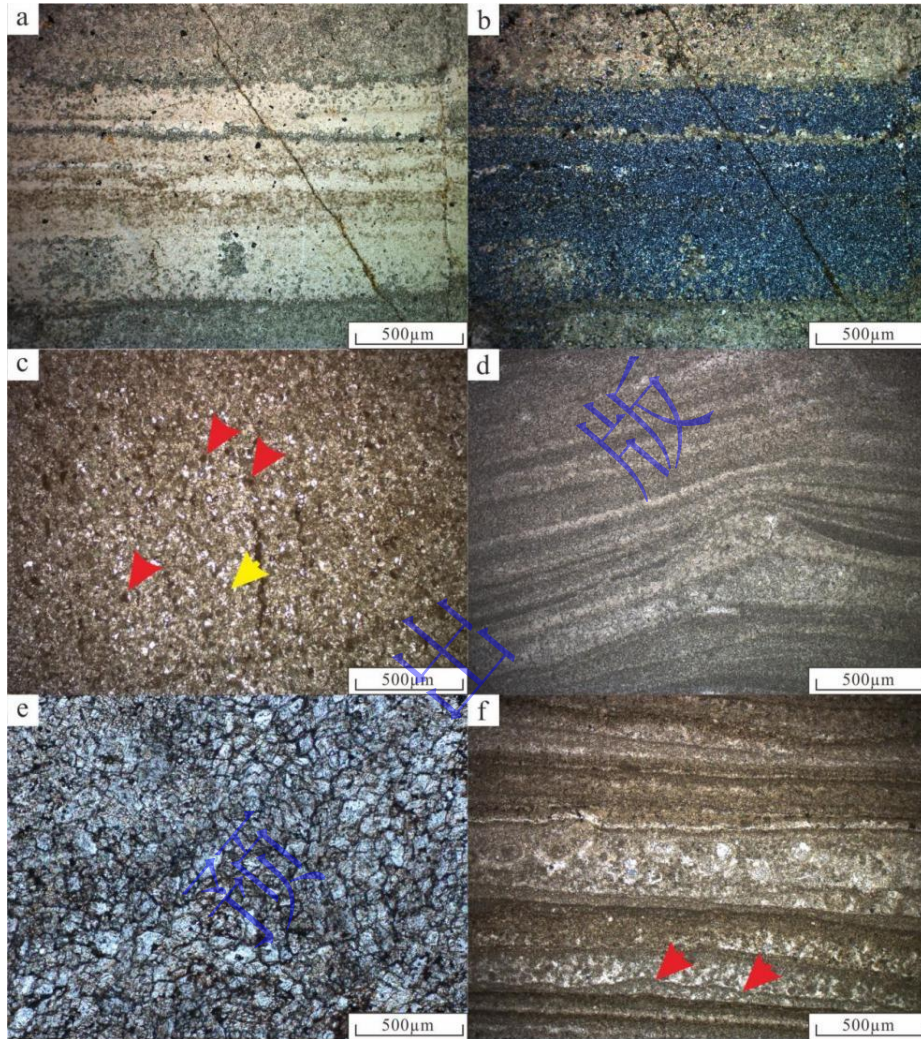


图 3 龙家园组白云岩微观特征

(a) 泥晶白云岩, 单偏光 (-); (b) 泥晶白云岩中的硅质条带, 正交偏光 (+); (c) 粉晶白云岩, 填充方解石不规则孔隙, 分布深褐色的球形聚集体 (红色箭头指示), 凝块之间的亮斑由细晶白云石组成 (黄色箭头指示), (-); (d) 致密纹层明暗相间, 纹层凸起弯曲, (-); (e) 细晶白云岩, (-); (f) 叠层石脉络, 上部密集叠置分布藻纹层, 纹层明暗相间, 下部聚集不规则凝块 (红色箭头指示), (-)

Fig.3 Photomicrographs of stromatolites in Longjiayuan Formation

(a) mud crystalline dolomite under plane-polarized light (PPL); (b) mud crystalline dolomite under cross-polarized light (XPL), with visible siliceous bands; (c) powdery crystalline dolomite under PPL, with irregular calcite-filled pores and dark brown spherical aggregates (red arrows); bright spots between the aggregates (yellow arrow) composed of fine-grained dolomite; (d) dense alternating light and dark layer with raised and curved layers under PPL; (e) fine-grained dolomite under PPL; (f) layered stone vein with densely stacked alternating light and dark algal layers in the upper part, and irregular clumps (red arrows) in the lower part under PPL

表 1 龙家园组碳酸盐岩稀土元素元素和钇、钍、Ce/Ce*、Y/Ho 及ΣREY 值 (μg/g)

Table 1 Rare earth elements in carbonate rocks in Longjiayuan Formation, with values for Y, Th, Ce/Ce*, Y/Ho and ΣREY

样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Ce/Ce*	Y/Ho	ΣREY
FD-1	0.426	1.396	0.205	0.829	0.167	0.023	0.174	0.020	0.103	0.875	0.023	0.057	0.008	0.049	0.007	0.057	0.794	38.110	4.363
FD-2	1.165	2.339	0.307	1.082	0.210	0.042	0.209	0.029	0.167	1.095	0.034	0.086	0.011	0.084	0.011	0.234	0.776	31.841	6.874
FD-3	0.469	0.983	0.118	0.560	0.087	0.032	0.126	0.019	0.104	0.717	0.017	0.048	0.005	0.025	0.005	0.078	1.145	42.567	3.314
FD-4	0.128	0.219	0.035	0.173	0.033	0.008	0.037	0.004	0.018	0.299	0.008	0.013	0.002	0.012	0.001	0.024	0.883	36.218	0.991
FD-5	0.321	0.596	0.086	0.339	0.079	0.027	0.100	0.013	0.076	0.463	0.014	0.033	0.004	0.024	0.003	0.046	0.797	33.809	2.177
FD-6	0.241	0.511	0.073	0.288	0.082	0.016	0.071	0.011	0.047	0.421	0.010	0.026	0.003	0.015	0.003	0.008	0.790	43.374	1.818
FD-7	0.438	0.771	0.112	0.360	0.067	0.018	0.092	0.017	0.113	0.714	0.019	0.045	0.006	0.031	0.004	0.038	0.642	38.563	2.806
FD-8	0.347	0.757	0.082	0.364	0.064	0.025	0.067	0.010	0.054	0.399	0.012	0.029	0.002	0.019	0.004	0.020	1.172	33.458	2.234
FD-9	0.332	0.848	0.077	0.286	0.056	0.012	0.036	0.006	0.031	0.242	0.011	0.02	0.003	0.018	0.002	0.073	1.187	21.118	1.981
FD-10	0.46	0.996	0.123	0.423	0.090	0.022	0.081	0.013	0.071	0.480	0.014	0.031	0.004	0.028	0.005	0.088	0.800	34.619	2.840
FD-11	0.857	1.986	0.199	0.689	0.099	0.021	0.091	0.017	0.087	0.587	0.019	0.055	0.009	0.043	0.008	0.345	0.999	30.494	4.769
FD-12	0.268	0.559	0.058	0.243	0.032	0.006	0.041	0.005	0.023	0.262	0.005	0.012	0.001	0.013	0.001	0.013	1.155	49.766	1.530
FD-13	0.386	0.899	0.086	0.295	0.058	0.014	0.052	0.009	0.053	0.353	0.010	0.018	0.002	0.015	0.002	0.016	1.040	36.547	2.251
FD-14	0.364	0.844	0.085	0.261	0.041	0.011	0.048	0.006	0.024	0.304	0.007	0.020	0.002	0.016	0.002	0.019	0.880	42.581	2.037
FD-15	0.630	1.205	0.140	0.521	0.084	0.027	0.083	0.015	0.092	0.715	0.020	0.056	0.008	0.044	0.007	0.095	0.931	36.291	3.648
FD-16	0.396	0.645	0.055	0.208	0.028	0.007	0.016	0.007	0.038	0.267	0.005	0.015	0.001	0.010	0.002	0.016	1.266	50.981	1.701
FD-17	0.567	0.916	0.112	0.455	0.039	0.013	0.069	0.010	0.057	0.482	0.011	0.035	0.004	0.025	0.002	0.026	0.966	44.933	2.796
FD-18	0.508	1.293	0.119	0.460	0.070	0.020	0.086	0.012	0.059	0.491	0.013	0.034	0.004	0.023	0.004	0.033	1.223	37.499	3.196
FD-19	0.997	2.173	0.237	0.854	0.156	0.028	0.127	0.027	0.143	0.895	0.028	0.070	0.009	0.062	0.008	0.203	0.956	32.013	5.814
FD-20	0.374	0.690	0.078	0.303	0.058	0.009	0.057	0.010	0.048	0.425	0.007	0.026	0.004	0.023	0.004	0.025	0.988	57.045	2.117
FD-21	0.172	0.265	0.026	0.120	0.017	0.003	0.019	0.003	0.018	0.183	0.005	0.011	0.002	0.014	0.001	0.020	1.316	40.111	0.859
FD-22	0.168	0.238	0.031	0.106	0.026	0.003	0.031	0.004	0.014	0.260	0.004	0.014	0.002	0.012	0.002	0.018	0.784	60.262	0.915
FD-23	0.156	0.276	0.033	0.114	0.022	0.004	0.022	0.002	0.013	0.202	0.003	0.007	0.001	0.008	0.001	0.021	0.826	78.156	0.864
FD-24	0.301	0.466	0.064	0.226	0.038	0.009	0.052	0.007	0.044	0.725	0.011	0.035	0.005	0.032	0.005	0.057	0.749	66.266	2.021
FD-25	0.318	0.362	0.084	0.358	0.082	0.015	0.080	0.011	0.095	0.906	0.021	0.045	0.008	0.049	0.006	0.036	0.534	43.960	2.440
FD-26	0.238	0.339	0.054	0.186	0.032	0.006	0.049	0.009	0.050	0.635	0.009	0.030	0.004	0.023	0.004	0.033	0.631	69.582	1.668
FD-27	0.232	0.320	0.042	0.154	0.021	0.006	0.035	0.006	0.038	0.603	0.010	0.031	0.005	0.023	0.004	0.027	0.818	63.441	1.530

沉积学报

FD-28	0.390	0.493	0.083	0.357	0.061	0.017	0.092	0.012	0.070	1.095	0.020	0.067	0.010	0.058	0.009	0.431	0.743	55.622	2.834
FD-29	0.391	0.448	0.078	0.291	0.068	0.019	0.068	0.013	0.085	1.462	0.022	0.068	0.010	0.065	0.010	0.040	0.613	66.752	3.097
FD-30	0.153	0.245	0.027	0.122	0.030	0.004	0.028	0.004	0.026	0.408	0.006	0.017	0.002	0.017	0.002	0.030	1.175	64.412	1.094
FD-31	0.272	0.385	0.056	0.261	0.064	0.012	0.062	0.009	0.064	0.918	0.014	0.039	0.006	0.034	0.004	0.014	0.941	65.548	2.198
FD-32	0.718	1.407	0.177	0.607	0.130	0.023	0.125	0.016	0.068	0.712	0.020	0.051	0.009	0.049	0.006	0.065	0.790	36.389	4.116
FD-33	0.579	1.114	0.120	0.472	0.079	0.012	0.070	0.013	0.070	0.524	0.014	0.039	0.006	0.029	0.005	0.040	1.057	37.449	3.145
FD-34	0.587	1.242	0.173	0.586	0.137	0.024	0.086	0.016	0.099	0.608	0.020	0.057	0.009	0.052	0.008	0.162	0.704	29.735	3.705
FD-35	0.196	0.362	0.043	0.193	0.031	0.006	0.036	0.009	0.027	0.310	0.009	0.022	0.003	0.023	0.003	0.044	1.110	33.361	1.272
FD-36	0.356	0.798	0.094	0.348	0.060	0.009	0.064	0.009	0.058	0.406	0.011	0.030	0.005	0.031	0.005	0.057	0.904	37.534	2.283
FD-37	0.281	0.538	0.066	0.272	0.055	0.009	0.045	0.009	0.046	0.473	0.012	0.033	0.004	0.029	0.005	0.057	0.983	39.920	1.876



表 2 龙家园组碳酸盐岩部分主量元素含量特征 (wt.%) 和碳氧同位素数据

Table 2 Major element content and C and O isotope data for Longjiayuan Formation carbonate rocks

样品编号	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	MnO	MgO	CaO	P_2O_5
FD-2	0.01	-4.38	3.02	0.17	0.36	0.05	21.03	29.50	0.01
FD-7	-0.42	-6.32	8.31	0.04	0.29	0.05	19.64	28.41	0.01
FD-8	-1.01	-3.99	0.75	0.06	0.21	0.02	21.64	30.20	0.01
FD-10	-1.30	-5.45	27.91	0.12	0.42	0.02	15.63	21.78	0.01
FD-12	-0.12	-6.22	49.31	0.05	0.09	0.02	11.20	15.57	0.01
FD-13	-0.22	-7.19	35.14	0.08	0.11	0.02	14.29	19.89	0.01
FD-14	-0.18	-7.19	49.95	0.07	0.12	0.01	10.87	15.32	0.01
FD-15	-0.48	-4.87	46.23	0.13	0.09	0.01	11.75	16.36	0.01
FD-17	-0.06	-6.42	24.58	0.04	0.20	0.02	16.55	23.15	0.01
FD-18	0.14	-5.35	16.67	0.04	0.14	0.01	18.23	25.54	0.01
FD-19	-1.42	-6.03	12.45	0.21	0.19	0.01	19.18	26.61	0.01
FD-20	0.11	-5.93	0.03	0.05	0.11	0.01	21.88	30.36	0.01
FD-21	0.15	-6.90	2.23	0.07	0.08	0.01	21.26	29.61	0.01
FD-22	-0.21	-6.90	0.07	0.03	0.17	0.01	22.05	30.37	0.01
FD-23	-0.63	-4.96	22.60	0.04	0.12	0.01	17.11	23.64	0.01
FD-24	-0.70	-6.52	0.43	0.08	0.09	0.01	21.55	30.08	0.01
FD-25	-0.89	-6.61	21.92	0.06	0.09	0.01	17.06	23.52	0.01
FD-27	-0.72	-6.52	2.00	0.03	0.12	0.01	21.64	29.84	0.01
FD-28	0.75	-7.10	0.02	0.04	0.10	0.01	21.72	30.66	0.01
FD-30	1.01	-7.10	0.00	0.00	0.12	0.01	22.01	30.42	0.01
FD-31	1.14	-6.42	0.00	0.03	0.14	0.01	22.07	30.52	0.01
FD-32	0.71	-6.61	0.90	0.10	0.19	0.02	21.60	29.91	0.01
FD-33	0.73	-5.35	0.22	0.06	0.10	0.01	21.91	30.58	0.01
FD-35	-0.06	-6.81	0.09	0.06	0.12	0.01	21.90	30.35	0.01
FD-36	-0.92	-6.90	0.52	0.06	0.10	0.01	21.80	30.13	0.01
FD-37	-0.14	-5.74	0.12	0.07	0.11	0.01	21.88	30.35	0.01

根据稀土元素碳酸盐岩 REY 配分曲线图 (图 5a~d) 以及 Ce/Ce^* 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 Y/Ho 在柱状图上的差异 (图 6), 将研究区样品从底部到顶部分为四个阶段, 在第 I 阶段 ($n=7$; 图 5a), REY 配分模式图具有微弱的 HREE 亏损, Ce 异常不明显或负异常, Y 正异常的特征。 Ce/Ce^* 的波动范围为 0.78~1.15, 平均值为 0.86, 其中 6 个样品处于 0.90 以下, 出现了一次较弱的 Ce 负异常; Y/Ho 平均值为 38, 但 Mn/Sr 相对较高, 平均值为 18。阶段 II ($n=14$; 图 5b), REY 配分模式图表现为 Ce 异常不明显或弱正异常, 并伴随着 Y 正异常和 Eu 正异常; Ce/Ce^* 的波动范围为 0.80~1.31, 平均值为 1.06, 其中有 12 个样品介于 0.90~1.30, 表现出无明显异常; Y/Ho 平均值为 39, Mn/Sr 普遍较低, 平均值为 6。在阶段 III 中 ($n=10$; 图 5c), REY 模式图表现出明显的 La 正异常, Ce 负异常和 Y 正异常。 Ce/Ce^* 的波动范围为 0.53~0.94, 平均值为 0.71, 其中有 8 个样品值均小于 0.90, 为一次显著的 Ce 负异常; 并且阶段 III 的

碳酸盐岩具有较高的 Y/Ho 值，平均值为 64，较低的 Mn/Sr 值，平均值为 3。阶段 IV ($n=6$ ；图 5d) 的样品中，REY 模式图出现了逐渐向阶段 I 靠拢的趋势，表现为异常不明显或 Ce 负异常，Y 正异常；Ce/Ce* 的波动范围为 0.70~1.10，平均值为 0.92，并且有 4 个样品值介于 0.90~1.30，这与阶段 II 中 Ce/Ce* 的波动类似，并且同样拥有较高的 Y/Ho 值，和较低的 Mn/Sr 值（平均值为 3）。

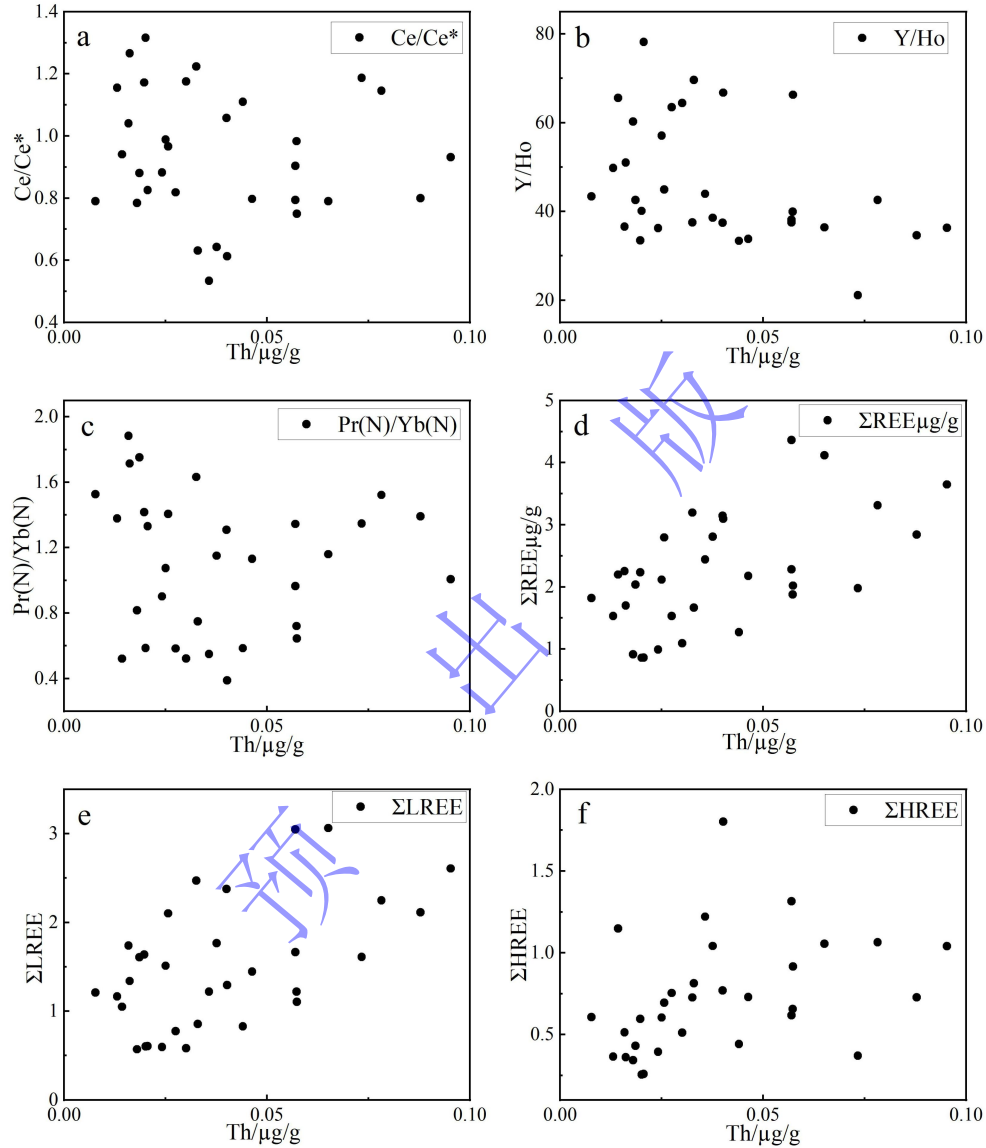


图 4 REY 各项指标与 Th 协变图

(a) 为 Ce/Ce* 和 Th 元素协变图，相关系数为 0.16；(b) 为 Y/Ho 和 Th 元素协变图，相关系数为 0.23；(c) 为 Pr(N)/Yb(N) 和 Th 元素协变图，相关系数为 0.08；(d) 为 Σ REE 和 Th 元素协变图，相关系数为 0.39；(e) 为 Σ LREE 和 Th 元素协变图，相关系数为 0.35 (f) 为 Σ HREE 和 Th 元素协变图，相关系数为 0.31

Fig.4 REY indicators and Th covariance plots

(a) Ce/Ce*; (b) Y/Ho; (c) Pr(N)/Yb(N); (d) Σ REE; (e) Σ LREE; (f) Σ HREE. Correlation coefficients: (a) 0.16; (b) 0.23; (c) 0.08; (d) 0.39; (e) 0.35; (f) 0.31

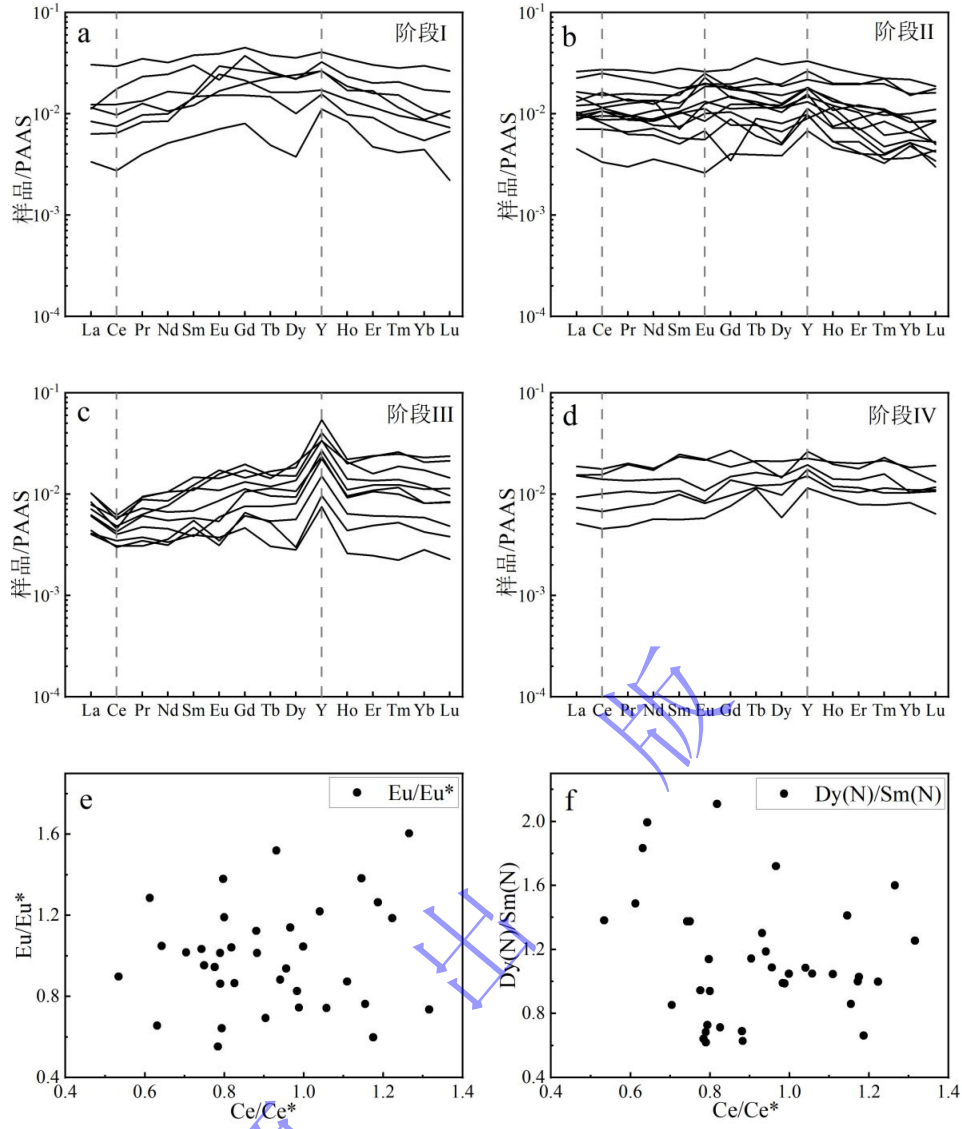


图5 龙家园组碳酸盐岩 REY 配分曲线及 Ce/Ce^* 与 Eu/Eu^* 和 $Dy(N)/Sm(N)$ 协变图

(a-d) 分别为 PAAS 标准化后四个阶段 REY 配分曲线图; (e) 为 Eu/Eu^* 和 Ce/Ce^* 的协变图, 相关系数为 0.20; (f) 为 $Dy(N)/Sm(N)$ 和 Ce/Ce^* 的协变图, 相关系数为 0.17

Fig.5 REY patterns and covariance plots

(a-d) REY partition curves of four stages after PAAS standardization; (e) Eu/Eu^* vs. Ce/Ce^* , correlation coefficient is 0.20; (f) $Dy(N)/Sm(N)$ vs. Ce/Ce^* , correlation coefficient is 0.17

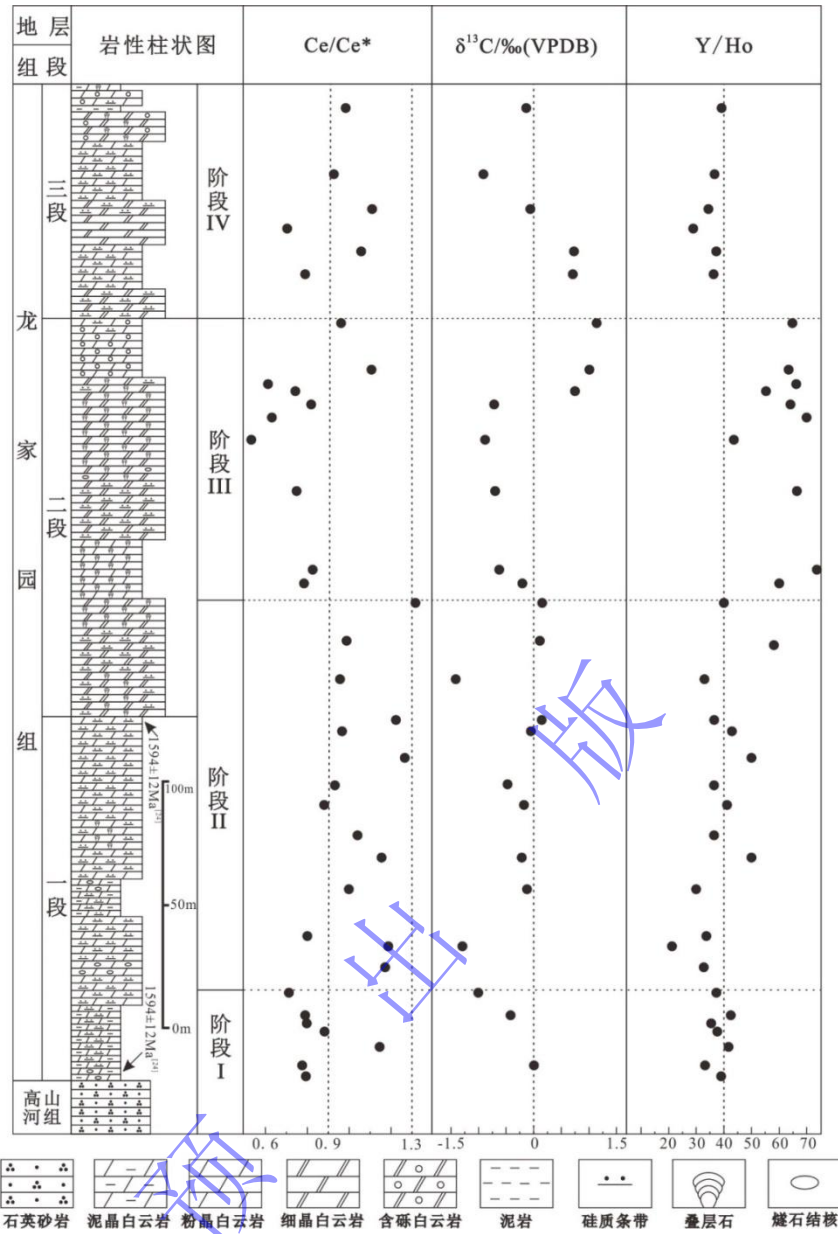


图6 龙家园组碳酸盐岩主要地球化学特征

Fig.6 Main geochemical characteristics of carbonate rocks in the Longjiayuan Formation

3.3 碳氧同位素

本次研究共测得碳氧同位素数据 26 组（表 2）。结果显示， $\delta^{13}\text{C}$ 介于 -0.91‰ ~ 1.14‰ ， $\delta^{18}\text{O}$ 介于 -7.20‰ ~ -3.99‰ ，两者没有明显的相关性。阶段 I、阶段 II 和阶段 III 前半部分 $\delta^{13}\text{C}$ 主要以负偏为主，到了阶段 III 后半部分和阶段 IV，发生了明显的正偏，并在最后回落到 0 附近（图 6）。

4 讨论

4.1 陆源碎屑和成岩改造影响评估

由于碎屑矿物中稀土元素含量较高，即使受到陆源碎屑相的轻微污染，也可以掩盖原始海洋中的碳酸盐岩 REY 模式，REY 含量也可能在成岩改造和蚀变的过程中受到影响^[35]。因此在讨论这些数据的氧化还原特征之前，需要验证所得到的碳酸盐岩 REY 数据能否代表海洋的原始环境。海相碳酸盐岩的 Ce 异常主要取决于沉积环境的氧化还原条件^[36]，正 Ce 异常代表还原环境，而负 Ce 异常代表氧化环境^[37]。在碳酸盐岩沉积过程中，由于碎屑物质的混入，也会使碳酸盐岩稀土元素呈现陆源母岩特征，即 Ce 负异常和更高的稀土元素含量^[20,38]。碎屑物质的影响可以通过考虑元素浓度的相关性以及稀土元素总和来检测：如果 $Th < 0.5 \mu\text{g/g}$ ， $Sc < 2.0 \mu\text{g/g}$ ， $\Sigma\text{REE} < 12.0 \mu\text{g/g}$ ^[19-20]，则认为碳酸盐岩中的 REE+Y 特征没有受到碎屑污染的影响； $Y/Ho > 26$ 也经常用来判别碳酸盐岩是否能代表原始海水信号的指标^[20,39]。在龙家园组的样品中： Th 含量总体上很低 ($Th < 0.5 \mu\text{g/g}$)、 $Y/Ho > 26$ 、 $\Sigma\text{REE} < 12 \mu\text{g/g}$ ，且 Ce/Ce^* 、 $Pr_{(N)}/Yb_{(N)}$ 、 Y/Ho 、 ΣREE 与 Th 浓度没有明显的相关性（图 4）；轻稀土含量（LREE）和重稀土含量（HREE）与陆源碎屑相关的 Th 元素没有显示出明显的线性相关关系（图 4）。因此，研究区样品中的稀土元素主要来源于原始海水，陆源碎屑对样品的 REY 模式影响可以不计。

虽然碳酸盐岩中的其它稀土元素通常不易受到成岩作用的影响，但成岩作用仍可能是改变海相碳酸盐岩中 Ce 异常的主要因素^[23,40]。在成岩过程中，受到成岩期流体交代的碳酸盐岩往往会伴随着更多的 Mn 加入和 Sr 流失，所以 Mn/Sr 是用来判断原岩是否受到成岩作用影响的重要指标^[8, 23]。另外沉积后的成岩作用会使 Ce 富集、Eu 亏损，并伴随着 $Dy_{(N)}/Sm_{(N)}$ 降低，从而影响 REY 对原始海水信号的指示作用^[41]。氧同位素组成 $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$ 一般代表强烈蚀变^[42]。所测龙家园样品中，Mn/Sr 整体较小， $\delta^{18}\text{O} > -10\text{‰}$ ， Ce/Ce^* 与 Eu/Eu^* 和 $Dy_{(N)}/Sm_{(N)}$ 之间没有明显的相关性（图 5e, f），表明原始海水信号能够在成岩过程中比较完整的保存下来。

4.2 稀土元素对氧化还原环境的指示

Y 和 Ho 在缺氧海水中经常表现出相似的化学性质，但在氧化海水中，Ho 从海水中的移除速率远大于 Y，从而出现很高的 Y/Ho 值^[43]。Ce 的地球化学行为在缺氧和氧化的环境中差异也很大，与其他通常以三价态存在的稀土元素不同，它可以以四价的氧化态存在，这取决于环境的氧化还原条件。在氧化的海水中， Ce^{3+} 通过 Fe-Mn 氧化物或者氢氧化物时被氧化成 Ce^{4+} ，从而和其他稀土元素分离，导致海水中 Ce 呈负异常、Fe-Mn 氧化物中 Ce 呈正异常。而在弱氧化和缺氧的海水中，由于 Fe-Mn 氧化物或者氢氧化物会发生还原溶解， Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} 并释放到水体中，导致 Ce 的弱负异常或无异常，甚至呈现出 Ce 的正异常。

在太古宙、元古宙等缺氧海洋中，缺少 Ce^{3+} 和 Fe-Mn 氧化物， Ce/Ce^* 值可能接近或者高于 1。在元古宙之后直到现代海洋的弱氧化和氧化环境中， Ce/Ce^* 值可能介于 0.55~1^[13,20,23]。因此， Ce/Ce^* 能够记录地球历史上的浅海氧化还原变化。 Ce 异常的传统计算方法为 $Ce/Ce^*=2 \times Ce_{(N)} / [La_{(N)}+Pr_{(N)}]$ 。但由于海水中 La 一般具有显著正异常，传统计算方法会导致非客观的 Ce 异常^[22,44-46]。因此，本研究采用了 Lawrence *et al.*^[47] 推荐的方法 $Ce/Ce^*=Ce_{(N)} / [Pr^2_{(N)}/Nd_{(N)}]$ ，以获得海水的真实 Ce 异常，下标 N 表示采用后太古宙澳大利亚平均页岩进行标准化。当 Ce/Ce^* 小于 0.90 时，表示 Ce 的负异常，指示了碳酸盐岩形成时水体相对氧化的环境， Ce/Ce^* 值为 0.90~1.30 时，代表 Ce 无明显异常， Ce/Ce^* 值大于 1.30 时代表正异常，指示水体的还原—缺氧环境^[21,23]。

基于上述判别方法，阶段 I 中 Ce/Ce^* 平均值为 0.86，出现了微弱的负异常，阶段 II 中 Ce/Ce^* 平均值为 1.06，但是两个阶段的 Y/Ho 比值都不高（图 5a, b），说明此时海水处在低氧—缺氧阶段。结合阶段 I 普遍发育的菊花状硅质岩和波状叠层石、阶段 II 发育的波状、柱状和锥状叠层石，可以将 Ce/Ce^* 的变化解释为水体深浅的变化，即从水深较浅的潮间带环境向水体较深的潮下带过渡的环境。这两个阶段 $\delta^{13}C$ 一直负偏，没有发生系统性的变化，说明了低氧—缺氧环境导致初级生产力持续较低。这很好的解释了 Ce 从弱的负异常到无明显异常的变化可能是由于沉积水体加深所导致的。第 III 阶段出现了明显的 Ce 负异常（平均值为 0.71），从图（图 5c）中可以很明显的看出所有碳酸盐岩样品都伴随着显著的 La 正异常、Y 正异常、 Ce 负异常和弱的 Gd 正异常，Y/Ho 平均值也达到 63， $Pr_{(N)}/Yb_{(N)}$ 平均值为 0.66，表现为 LREE 亏损，HREE 富集，与现代海洋的 REY 配分模式一致^[48-50]，并且这一阶段 Mn/Sr 较低，平均值为 3。 Ce 的负异常远低于中元古代普遍低氧环境的 Ce 异常值，表明沉积环境发生了明显的变化，简单的碳酸盐岩沉积时期水体加深已经不适合解释该变化，更有可能是大气中氧气的初始增加，导致表层海水含氧量增加，从而使 Fe-Mn 的氧化还原界面在浅海发生波动，在界面上方的沉积水柱中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 氧化形成 Fe-Mn 氢氧化物颗粒，可溶性 Ce^{3+} 被消耗，氧化产物 Ce^{4+} 从水体中移除导致了该水域中 Ce 的负异常信号。阶段 IV 中 Ce/Ce^* 又恢复到初始水平，Y/Ho 比值又重新回落到 38，与阶段 II 相似，大部分样品 Ce/Ce^* 介于 0.90~1.30，表明含氧量又回归到低氧水平，但是这一阶段的 $\delta^{13}C$ 发生正偏，随后又回落到之前的水平，可能是因为阶段 III 的大气和浅海含氧量的增加导致了初级生产力增加，浅海生物光合作用增加，导致有机碳埋藏的结果。但随着阶段 III 增氧的结束， $\delta^{13}C$ 又回到正常水平。以上四个阶段均在正常浪基面之上的浅水碳酸盐岩潮坪环境中发生^[33]，没有明显的水深变化，因此，阶段 III 的氧含量增加实际受控于氧含量的波动，记录了一次明显的

脉冲增氧过程。

4.3 华北克拉通 1.59~1.48 Ga 增氧事件

在中元古代普遍低氧的状态下，海洋的氧化还原状态存在很大的空间异质性^[5]。前人通过对华北克拉通蓟县系碳酸盐岩 $I(\text{Ca}+\text{Mg})$ 以及 Ce 异常值的分析，恢复了该时期不同的海水氧化还原状态：对高于庄组二段和三段（1.59~1.56 Ga）碳酸盐岩的 $I(\text{Ca}+\text{Mg})$ 值分析得出，二段处于普遍氧化的浅水环境，三段出现了一次水体氧气增加又迅速回落的过程^[6,12]。三段下部明显的 Ce 负异常指示了一次脉冲式的增氧过程^[11]；杨庄组下部（~1.55 Ga） Ce/Ce^* 出现了一次明显负异常（0.50~0.90），其上部（~1.54 Ga）的白云质灰岩 $I(\text{Ca}+\text{Mg})$ 值均在 $0.50 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 以上，都指示了该时期氧气存在着动态波动^[8,15]；雾迷山组四段 Ce 异常的分析得出，该段出现了 Ce/Ce^* 正异常到负异常再到正异常的过程，并且变化幅值和高于庄组相当，同样记录了一次明显的脉冲式增氧事件^[13]，并且证明了增氧事件并没有随着时间的推移而结束。

根据龙家园组中部凝灰岩进行定年的结果，将该组中部限定在了 $1541.1 \pm 7.9 \text{ Ma}$ ^[24]。本次研究中，龙家园组阶段 III 的脉冲增氧发生在地层中上部，所以起始时间可以限定在 1.54 Ga 前后，这与高于庄组二段三段（1.59~1.56 Ga）、杨庄组下部（~1.55 Ga）和雾迷山组四段（~1.48 Ga）的脉冲增氧事件发生时间几乎吻合，并且 Ce 异常波动幅值（0.53~0.94）也与其相当（图 7），印证了这一时期华北克拉通可能存在普遍的脉冲式增氧过程。这几次明显的增氧过程和龙家园组的脉冲式增氧进一步表明了华北克拉通中元古代的含氧量并非稳定在低氧或相对高氧的状态，而是在全球普遍低氧的背景下，氧气穿插波动。造成氧气脉冲式增高的原因是：在第一次大氧化事件发生以后，由于大气氧含量显著升高，一方面逐渐导致水体中的自由氧含量增加，氧化还原界面下降，有机质被氧化的机会提高，有机质中的营养成分会释放到海水中促进藻类等植物生长，另一方面促进陆源硫酸盐和营养元素的增加，并不断输入海洋，促进了硫酸还原菌的反应，海洋的生产力提高。藻类植物的增加和海洋初级生产力提高导致了光合作用的增加，一方面由于光合作用产生的氧气氧化了海洋中的还原物质，使该区域的浅海发生了一次负的 Ce/Ce^* 异常，另一方面增多的氧气会引来更多的有机质，有机质也会消耗光合作用带来的氧气，并且给硫酸还原菌提供营养，使其不断还原硫酸盐生成 H_2S ， H_2S 一部分与深水的 Fe^{2+} 发生反应生成黄铁矿，另一部分则消耗了浅海的氧气，导致浅海又变成了缺氧环境。在中元古代真核生物演化的“停滞”期，这种瞬时情况下氧含量的增加可能会在短时间内促进真核生物的演化，但浅海的环境长时间处于低氧的状态，这也成为了阻碍真核生物演化的主要原因。随着第二次大氧化事件发生，在这一过程中，硫

酸还原菌的还原作用已经不足以抵消产生的氧气，最终才会导致海洋中的 Ce/Ce^* 异常从“躁动不安”转变为“百花齐放”，达到现代 Ce/Ce^* 含量水平，这也解释了后生动物进化延迟到元古宙末期的原因^[16,48]。

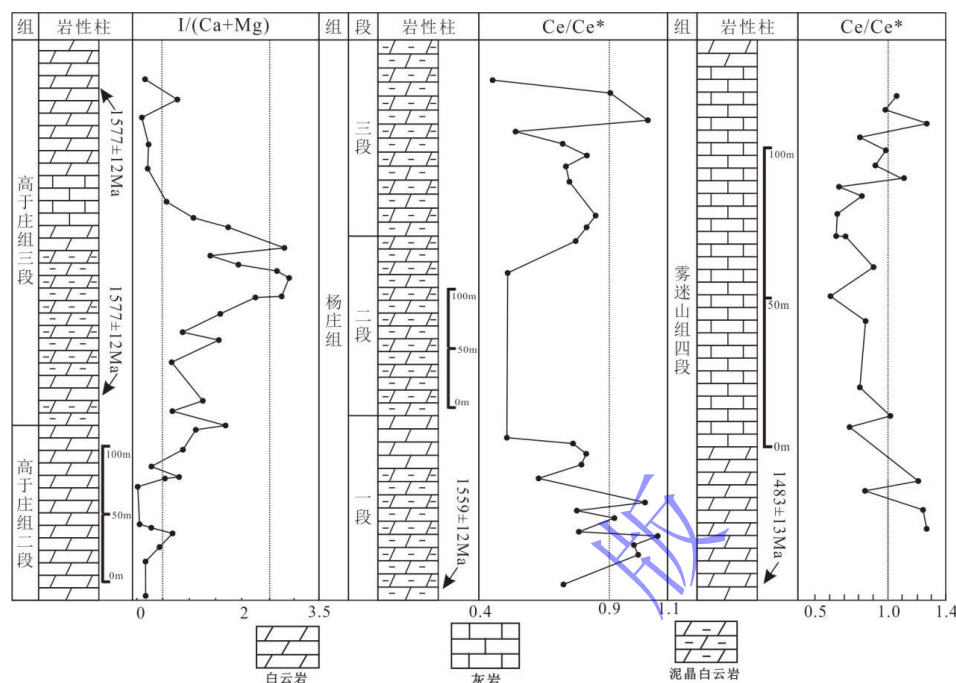


图7 高于庄组二段和三段、杨庄组和雾迷山组四段的地球化学记录对比^[6,13,15]

Fig.7 Comparison of geochemical records of the second and third sections of the Gaogaozhuang Formation, and fourth section of the Yangzhuang and Wumishan Formations^[6,13,15]

5 结论

(1) 华北克拉通南缘龙家园组可以根据 Ce 异常分为四个阶段，其中位于龙家园组二段中上部的第 III 阶段出现了明显的 Ce 负异常，与下伏地层和上覆地层比较，发生了一次明显的脉冲式增氧过程。

(2) 龙家园组出现 Ce 负异常的范围 (0.53~0.94) 和时间 (~1.54 Ga)，与高于庄组二段三段和杨庄组下部 Ce 异常的波动范围和发生时间几乎吻合，指示了华北克拉通在该时期大气和浅海环境存在普遍的增氧过程，并且增氧幅值相当。

(3) Ce 出现负异常又快速回升，说明中元古代浅海和大气的低氧状态仍然占主导地位，同时穿插脉冲式增氧过程，并且这种脉冲式增氧过程在华北克拉通中元古代普遍存在。

致谢 感谢编辑部老师以及评审专家对本研究提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- [1] Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. Nature 2014, 506(7488): 307-315.

- [2] Holland H D, Lazar B, McCaffrey M. Evolution of the atmosphere and oceans[J]. *Nature*, 1986, 320(6057): 27-33.
- [3] Canfield D E. A new model for Proterozoic ocean chemistry[J]. *Nature*, 1998, 396(6710): 450-453.
- [4] Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago[J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(7): 486-490.
- [5] Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, et al. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 448-451.
- [6] Shang M H, Tang D J, Shi X Y, et al. A pulse of oxygen increase in the early Mesoproterozoic ocean at ca. 1.57-1.56 Ga[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 527: 115797.
- [7] 尚墨翰. 碳酸盐岩碘丰度指示的中元古代海洋氧化还原状态[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020: 59-73. [Shang Mohan. Redox evolution of the Mesoproterozoic Ocean indicated by carbonate-associated iodine abundance[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020: 59-73.]
- [8] Zou Y, Liu D N, Zhao F H, et al. Reconstruction of nearshore chemical conditions in the Mesoproterozoic: Evidence from red and grey beds of the Yangzhuang Formation, North China Craton[J]. *International Geology Review*, 2020, 62(11): 1433-1449.
- [9] Luo J, Long X P, Bowyer F T, et al. Pulsed oxygenation events drove progressive oxygenation of the early Mesoproterozoic ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 559: 116754.
- [10] Wei W, Frei R, Kläbe R, et al. A transient swing to higher oxygen levels in the atmosphere and oceans at ~1.4Ga[J]. *Precambrian Research*, 2021, 354: 106058.
- [11] Zhang K, Zhu X K, Wood R A, et al. Oxygenation of the Mesoproterozoic ocean and the evolution of complex eukaryotes[J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11(5): 345-350.
- [12] Fang H, Tang D J, Shi X Y, et al. Manganese-rich deposits in the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation (ca. 1.58 Ga), North China Platform: Genesis and paleoenvironmental implications[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 559: 109966.
- [13] 孙龙飞, 汤冬杰, 周利敏, 等. 华北地台中元古界雾迷山组浅海脉冲式增氧[J]. *古地理学报*, 2020, 22(6): 1181-1196. [Sun Longfei, Tang Dongjie, Zhou Limin, et al. A pulsed oxygenation in shallow seawater recorded by the Mesoproterozoic Wumishan Formation, North China Platform[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2020, 22(6): 1181-1196.]
- [14] Yu Y, Chen Y L, Li D P, et al. A transient oxygen increase in the Mesoproterozoic ocean at ~1.44 Ga: Geochemical evidence from the Tieling Formation, North China Platform[J]. *Precambrian Research*, 2022, 369: 106527.
- [15] 杨晋东, 赵峰华, 秦胜飞, 等. 华北克拉通北缘中元古界杨庄组碳酸盐岩地球化学特征及其地质意义[J]. *天然气地球科学*, 2020, 31(2): 268-281. [Yang Jindong, Zhao Fenghua, Qin Shengfei, et al. Geochemical characteristics and geological significance of carbonate rocks in the Middle Mesoproterozoic Yangzhuang Formation of northern margin of North China Craton[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2020, 31(2): 268-281.]
- [16] Tang D J, Shi X Y, Wang X Q, et al. Extremely low oxygen concentration in mid-Proterozoic shallow seawaters[J]. *Precambrian Research*, 2016, 276: 145-157.
- [17] Tang D J, Shi X Y, Ma J B, et al. Formation of shallow-water glaucony in weakly oxygenated Precambrian ocean: An example from the Mesoproterozoic Tieling Formation in North China[J]. *Precambrian Research*, 2017, 294: 214-229.
- [18] Sarangi S, Mohanty P S, Barik A. Rare earth element characteristics of Paleoproterozoic cap carbonates pertaining to the Sausar Group, Central India: Implications for ocean paleoredox conditions[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 148: 31-50.
- [19] Duda J P, Blumenberg M, Thiel V, et al. Geobiology of a palaeoecosystem with Ediacara-type fossils: The Shibantan member (Dengying Formation, South China)[J]. *Precambrian Research*, 2014, 255: 48-62.
- [20] Ling H F, Chen X, Li D, et al. Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater[J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 110-127.
- [21] 赵坤, 满玲, 贺然, 等. 川东北地区晚埃迪卡拉纪灯影期海水氧化还原环境重建[J]. *沉积学报*, 2023, 41(1): 183-195. [Zhao Kun, Man Ling, He Ran, et al. Redox conditions of the Late Ediacaran Dengying Period in Northeastern Sichuan, China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2023, 41(1): 183-195.]

- [22] 田兴磊, 雒昆利, 王少彬, 等. 长江三峡地区成冰纪—埃迪卡拉纪转换时期微量元素和稀土元素地球化学特征[J]. 古地理学报, 2014, 16(4): 483-502. [Tian Xinglei, Luo Kunli, Wang Shaobin, et al. Geochemical characteristics of trace elements and rare earth elements during the Cryogenian-Ediacaran transition in Yangtze Gorges area[J]. Journal of Palaeogeography, 2014, 16(4): 483-502.]
- [23] 陈知, 陈波. 三峡地区埃迪卡拉纪的浅海氧化还原环境变化: 来自碳酸盐岩 Ce 异常的证据[J]. 地层学杂志, 2022, 46(2): 109-117. [Chen Zhi, Chen Bo. Ediacaran Shallow-marine redox conditions in the Yangtze gorges area: Evidence from carbonate cerium anomalies[J]. Journal of Stratigraphy, 2022, 46(2): 109-117.]
- [24] 张恒, 高林志, 周洪瑞, 等. 华北克拉通南缘官道口群和洛峪群的年代学研究新进展: 来自锆石 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄的新证据[J]. 岩石学报, 2019, 35(8): 2470-2486. [Zhang Heng, Gao Linzhi, Zhou Hongrui, et al. Chronology progress of the Guandaokou and Luoyu groups in the southern margin of North China Craton: Constraints on zircon U-Pb dating of tuff by means of the SHRIMP[J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(8): 2470-2486.]
- [25] 万渝生, 董春艳, 颜颇强, 等. 华北克拉通太古宙研究若干进展[J]. 地球学报, 2015, 36(6): 685-700. [Wan Yusheng, Dong Chunyan, Xie Hangqiang, et al. Some progress in the study of Archean basement of the North China craton[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2015, 36(6): 685-700.]
- [26] 翟明国. 华北克拉通构造演化[J]. 地质力学学报, 2019, 25(5): 722-745. [Zhai Mingguo. Tectonic evolution of the North China Craton[J]. Journal of Geomechanics, 2019, 25(5): 722-745.]
- [27] 张瑞英, 孙勇. 华北克拉通南部早前寒武纪基底形成与演化[J]. 岩石学报, 2017, 33(10): 3027-3041. [Zhang Ruiying, Sun Yong. Formation and evolution of Early Precambrian basement in the southern North China Craton[J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(10): 3027-3041.]
- [28] 胡国辉, 赵太平, 周艳艳, 等. 华北克拉通南缘中—新元古代沉积地层对比研究及其地质意义[J]. 岩石学报, 2013, 29(7): 2491-2507. [Hu Guohui, Zhao Taiping, Zhou Yanyan, et al. Meso-Neoproterozoic sedimentary Formation in the southern margin of the North China Craton and its geological implications[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(7): 2491-2507.]
- [29] 河南省地质矿产局. 河南省区域地质志[M]. 武汉: 地质出版社, 1989: 56-77. [Henan Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources. Henan regional geology[M]. Wuhan: Geology Press, 1989: 56-77.]
- [30] 左鹏飞, 李雨, 刘思聪, 等. 华北克拉通南缘中—新元古代沉积演化: 以豫西地区黄莲垛组和董家组为例[J]. 岩石学报, 2019, 35(8): 2545-2572. [Zuo Pengfei, Li Yu, Liu Sicong, et al. Meso-Neoproterozoic sedimentary evolution of the southern margin of the North China Craton: Evidence from the Huanglianduo and Dongjia formations in the western Henan[J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(8): 2545-2572.]
- [31] 席文祥, 裴放. 河南省岩石地层[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1997: 51-58. [Xi Wenxiang, Pei Fang. Stratigraphy (lithostratic) of Henan province[M]. Beijing: China University of Geosciences Press, 1997: 51-58.]
- [32] Li H K, Lu S N, Su W B, et al. Recent advances in the study of the Mesoproterozoic geochronology in the North China Craton[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 72: 216-227.
- [33] 李倩倩, 郑德顺. 豫西中元古界龙家园组二段叠层石特征及其沉积环境分析[J]. 现代地质, 2023, 37(4): 845-857. [Li Qianqian, Zheng Deshun. Characteristics of stromatolites and its significance in depositional environment reconstruction of the Mesoproterozoic Longjiayuan Formation(2nd member), western Henan[J]. Geoscience, 2023, 37(4): 845-857.]
- [34] McLennan M S. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 21(1): 169-200.
- [35] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(2): 263-283.
- [36] 吴明清, 欧阳自远, 宋云华, 等. 塔里木盆地西缘古海洋氧化还原条件的变化: 介壳化石的稀土元素异常证据[J]. 中国科学(B辑), 1992(2): 206-215. [Wu Mingqing, Ouyang Ziyuan, Song Yunhua, et al. Redox variations of the ancient ocean in the western margin of the Tarim Basin: The evidence from Ce anomalies of marine shell fossils[J]. Science in China Series B-Chemistry, Life Sciences & Earth Sciences, 1992(2): 206-215.]

- [37] 倪志耀, 莫怀毅, 刘援朝. 冕宁前寒武纪沉积岩的铈、铈异常特征及成因解释[J]. 四川地质学报, 1998(4): 20-26. [Ni Zhiyao, Mo Huaiyi, Liu Yuanchao. Eu and Ce anomalies and genetic Explanation for the Precambrian sedimentary rocks in Mianning area, Sichuan[J]. Acta Geologica Sichuan, 1998(4): 20-26.]
- [38] 汤好书, 陈衍景, 武广, 等. 辽东辽河群大石桥组碳酸盐岩稀土元素地球化学及其对 Lomagundi 事件的指示[J]. 岩石学报, 2009, 25(11): 3075-3093. [Tang Haoshu, Chen Yanjing, Wu Guang, et al. Rare earth element geochemistry of carbonates of Dashiqiao Formation, Liaoh Group, eastern Liaoning province: Implications for Lomagundi Event[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(11): 3075-3093.]
- [39] Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, et al. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222(1): 43-60.
- [40] Webb G E, Nothdurft L D, Kamber B S, et al. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: A sequence through neomorphism of aragonite to calcite[J]. Sedimentology, 2009, 56(5): 1433-1463.
- [41] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. Chemical Geology, 2001, 175(1/2): 29-48.
- [42] Banner J L, Hanson G N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(11): 3123-3137.
- [43] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1997, 148(1/2): 329-340.
- [44] Wyndham T, McCulloch M, Fallon S, et al. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(9): 2067-2080.
- [45] 林治家, 陈多福, 刘芊. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 72-80. [Lin Zhijia, Chen Duofu, Liu Qian. Geochemical indices for redox conditions of marine sediments[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(1): 72-80.]
- [46] 樊秋爽, 夏国清, 李高杰, 等. 古海洋氧化还原条件分析方法与研究进展[J]. 沉积学报, 2022, 40(5): 1151-1171. [Fan Qiushuang, Xia Guoqing, Li Gaojie, et al. Analytical methods and research progress of redox conditions in the paleo-ocean[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022, 40(5): 1151-1171.]
- [47] Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways[J]. Aquatic Geochemistry, 2006, 12(1): 39-72.
- [48] Tostevin R, Wood R A, Shields G A, et al. Low-oxygen waters limited habitable space for early animals[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12818.
- [49] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(10): 1709-1725.
- [50] 王宇航, 朱园园, 黄建东, 等. 海相碳酸盐岩稀土元素在古环境研究中的应用[J]. 地球科学进展, 2018, 33(9): 922-932. [Wang Yuhang, Zhu Yuanyuan, Huang Jiandong, et al. Application of rare earth elements of the marine carbonate rocks in paleoenvironmental researches[J]. Advances in Earth Science, 2018, 33(9): 922-932.]
- [51] Sperling E A, Rooney A D, Hays L, et al. Redox heterogeneity of subsurface waters in the Mesoproterozoic ocean[J]. Geobiology, 2014, 12(5): 373-386.

Redox Conditions of the shallow sea in the Mesoproterozoic Longjiayuan Formation, Western Henan Province

SHI ZeYuan, ZHANG GuoCheng, SUN FengBo, LI QianQian, YANG WenTong, ZHENG DeShun

School of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

Abstract: [Objective] The levels of oxygen in shallow waters and the atmosphere during the Mesoproterozoic period (approximately 1.8–1.0 Ga) have raised controversy. Currently, it is widely believed that there may have been fluctuating high and low oxygen levels at that time. However, the spatiotemporal heterogeneity of the ancient planet during this period limits our understanding of the redox state of the ancient oceans, but accumulated evidence tends to indicate dynamic fluctuations in the oxygen content of shallow seas. [Methods] This study, which focused on the carbonate strata of the Longjiayuan Formation in the Guandaokou Group, western Henan Province (oldest age 1.59 Ga), carried out petrological, elemental geochemical and C and O isotope geochemical analyses, mainly using Ce anomalies δ . Indicators such as $\delta^{13}\text{C}$ and Y/Ho restored the redox state of the shallow sea in the region. [Results] Microscopically, the formation lithology consisted mainly of relatively pure fine-grained, powdery, and mud crystalline dolomite, with main structures containing different forms of laminated stones and siliceous bands. The main geochemical data indicated overall Th content $<0.5 \mu\text{g/g}$, Y/Ho > 26 , $\Sigma\text{REE} <12 \mu\text{g/g}$, and Ce/Ce*, Pr(N)/Yb(N) and Y/Ho. There was no significant correlation between ΣREE and Th concentration, indicating that the sample material was not affected by terrestrial debris interference to any great extent. Mn/Sr was generally low (average < 6), $\delta^{18}\text{O} > -10\%$, and there was no significant correlation between Ce/Ce*, Eu/Eu* and Dy(N)/Sm(N), indicating that the original seawater signal was relatively well preserved during diagenesis. The rare earth element distribution indicated significant negative Ce anomalies (0.53–0.94) and positive Y anomalies in the region around 1.54 Ga, similar to the value for modern seawater rare earth elements. This was accompanied by a significant increase in Y/Ho (mean 64), followed by $\delta^{13}\text{C}$, which experienced a significant positive deviation and later recovered to the original level of the Mesoproterozoic era. [Conclusion] These findings indicated that there may have been a brief oxidation event in the region during the Mesoproterozoic. The range (0.53–0.94) and time (~1.54 Ga) of negative Ce anomalies in the Longjiayuan Formation were reasonably consistent with values in the second and third segments of the Gaogaozhuang Formation, and in the lower part of the Yangzhuang Formation. These indicated that the atmosphere and shallow sea environment in the North China Craton underwent an overall oxygenation process of common amplitude during this period. The negative Ce anomaly and its rapid rebound indicated that the low oxygen state in the shallow sea and atmosphere of the Mesoproterozoic continued to dominate, interspersed with a pulse-type oxygenation process that may have been widespread throughout the North China Craton at that time. This study provided direct evidence of pulse oxygenation events during the Mesoproterozoic, which was useful in determining the redox state of shallow waters during this period, and to explore the impact of oxygen level on the evolution of eukaryotes.

Key words: Mesoproterozoic; Longjiayuan Formation; Carbonatite; Ce anomaly; Pulsed oxygenation